

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-310149

(43)Date of publication of application : 28.11.1995

(51)Int.Cl.

G22C 45/02  
B22D 11/06  
H01F 1/153

(21)Application number : 06-098574

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 12.05.1994

(72)Inventor : YAMADA TOSHIO  
SAKAMOTO HIROAKI

### (54) FERROUS AMORPHOUS ALLOY THIN STRIP

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a ferrous amorphous alloy thin strip easily treatable and showing good mechanical properties and magnetic properties even in the case of a producing condition in which the cooling rate is small.

CONSTITUTION: This amorphous alloy thin strip is the one produced by a single roll method in such a manner that the average cooling rate in which the temp. of the free surface of the thin strip lies in 500 to 200° C is regulated to range of 102K to 103K/sec. The compsn. of the alloy is constituted of (Fe Si B C)100-xSn; where, by atom, (x) satisfies 0.003 to 1.096, and  $70 \leq a \leq 86\%$ ,  $1 \leq b \leq 19\%$ ,  $7 \leq c \leq 20\%$ ,  $0 \leq d \leq 4\%$  and  $a+b+c+d=100\%$  are regulated. Thus, the thin strip good in magnetic properties and mechanical properties can easily be produced. Moreover, since the obtd. ferrous amorphous alloy thin strip shows good characteristics, it is applicable to various uses including the iron core material for a power transformer.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-310149

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 45/02	A			
B 2 2 D 11/06	3 6 0	B		
H 0 1 F 1/153			H 0 1 F 1/ 14	C

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-98574

(22) 出願日 平成6年(1994)5月12日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 山 田 利 男

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72) 発明者 坂 本 広 明

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 F e 基非晶質合金薄帯

(57) 【要約】

【目的】 冷却速度が $10^3$ ℃/秒以下の小さい製造条件の場合においても、取扱いが容易で、良好な機械的性質および磁氣的性質を示すF e 基非晶質合金薄帯を提供すること。

【構成】 単ロール法によって、薄帯の自由表面の温度が $500$ ℃から $200$ ℃の範囲の平均冷却速度が $10^2$ K/秒以上、 $10^3$ K/秒以下の範囲で製造される非晶質合金薄帯であり、合金組成が $(Fe_aSi_bB_{cCd})_{100-x}Sn_x$ 、とすることを特徴とするF e 基非晶質合金薄帯。ただし、原子%で、 $x$ は $0.003$ %以上、 $1.0$ %以下、 $70\% \leq a \leq 86\%$ 、 $1\% \leq b \leq 19\%$ 、 $7\% \leq c \leq 20\%$ 、 $0\% \leq d \leq 4\%$ 、 $a+b+c+d=100\%$ である。

【効果】 冷却速度の小さい領域においても、磁気特性および機械的性質の良好な薄帯を、容易に製造することができる。また、得られるF e 基非晶質合金薄帯は、良好な特性を示すことから、電力トランスの鉄心材をはじめとする種々の用途に使用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】薄帯の自由表面の温度が500℃から200℃の範囲で平均冷却速度が $10^2$ K/秒以上、 $10^3$ K/秒以下の範囲で単ロール法によって製造される非晶質合金薄帯であり、合金組成が下記の条件を満足しており、優れた機械的性質および磁氣的性質を有することを特徴とするFe基非晶質合金薄帯。

$(\text{Fe}_a\text{Si}_b\text{B}_c\text{C}_d)_{100-x}\text{Sn}_x$   
ただし、原子%で、 $70\% \leq a \leq 86\%$ 、

$1\% \leq b \leq 19\%$ 、

$7\% \leq c \leq 20\%$ 、

$0\% \leq d \leq 4\%$ 、

$0.003\% \leq x \leq 1.0\%$

$a+b+c+d=100\%$

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電力トランス、高周波トランスなどの鉄心に用いられるFe基非晶質合金薄帯に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】非晶質合金薄帯の工業的な用途として、電力トランスの鉄心などが挙げられるが、薄帯の板厚を大きくすることは巻き回数や、積層枚数を減らすことになり、薄帯の工業材料としての発展に効果的である。しかしながら、板厚を厚くすることによって薄帯の冷却速度が低下するため、良好な磁気特性および機械的特性を得ることが困難であった。これは冷却速度の低下によって薄帯が結晶化するためであり、薄帯の良好な特性を保持するためには、冷却速度を大きくする工夫や結晶化を抑える方法が必要であった。

【0003】本発明者らは、薄帯の冷却速度を大きくする方法として、特開昭60-255243号公報において、多重スリット法を提案している。この方法によれば板厚が50μm以上、板幅が20mm以上で磁気特性に優れ、かつ強靱な薄帯が得られる。さらに、特開昭61-212449号公報および特願平05-248068号公報においては、薄帯が冷却基板から剥離するときの温度を制御し、冷却速度を $10^3$ ℃/秒以上とすることによって、韌性の高いFe基非晶質合金薄帯が得られることを提案している。

【0004】一方、薄帯の結晶化を抑制する方法として、本発明者らは、Snを添加することにより、Snが薄帯の表面に富化して薄帯の表面結晶化を抑制することを見出した。そして、特願平3-101660号、特願平3-190392号、特願平3-190393号、および特願平5-074145号において既に提案している。

【0005】上述のように、本発明者らは、Snが表面富化することにより、薄帯の表面結晶化を抑制する効果があることを見出したが、実施例などに報告されてい

る冷却装置はいずれも $10^3$ ℃/秒以上であり、それよりも小さい冷却速度の場合にSnの結晶化抑制効果が確認された報告はなされていない。従来技術においては、冷却速度を高める方法や、表面の結晶化を抑制する方法について種々開示されているが、高度な製造技術や複雑な装置構造が必要とされており、またいずれも冷却速度が $10^3$ ℃/秒以上であることを条件としていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】工業的にみた場合、容易に、しかも形状の安定した薄帯が安価で得られることが望ましい。例えば、多重スリットにおけるスリット数は少ない方がよく、また、冷却ロールは安価な材質のものを使用し、ロール径を小さくする等が考えられる。この様な場合、冷却速度は悪くなる方向に働き、結晶化によって磁気特性や機械的性質が劣化する等の問題が生じていた。

【0007】本発明は、冷却速度が $10^3$ ℃/秒以下の小さい製造条件の場合においても、取扱いが容易であり、良好な機械的性質および磁氣的性質を示すFe基非晶質合金薄帯を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の事項を、その要旨とするものである。薄帯の自由表面の温度が500℃から200℃の範囲で平均冷却速度が $10^2$ K/秒以上、 $10^3$ K/秒以下の範囲で単ロール法によって製造される非晶質合金薄帯であり、合金組成が下記の条件を満足しており、優れた機械的性質および磁氣的性質を有することを特徴とするFe基非晶質合金薄帯。

$(\text{Fe}_a\text{Si}_b\text{B}_c\text{C}_d)_{100-x}\text{Sn}_x$   
ただし、原子%で、 $70\% \leq a \leq 86\%$ 、

$1\% \leq b \leq 19\%$ 、

$7\% \leq c \leq 20\%$ 、

$0\% \leq d \leq 4\%$ 、

$0.003\% \leq x \leq 1.0\%$

$a+b+c+d=100\%$

【0009】以下に、本発明を詳細に説明する。まず、冷却速度を制御する温度域を上記範囲に限定した理由について述べる。本発明は、溶湯が凝固した後のガラス遷移温度以下における薄帯の冷却速度が小さい場合に効果を発揮する。本来、冷却速度を制御すべき温度域の上限はガラス遷移温度とすべきであるが、このガラス遷移温度は合金組成によって異なるのみならず、非晶質合金では正確にこの遷移温度を求めることが困難な場合が多い。そこで、冷却速度を制御する温度域の上限を500℃とした。また、下限が200℃より大きい場合は、薄帯の中に部分的に冷却条件の異なる領域が存在し、特性値にバラツキが生じる。したがって、冷却速度を制御する温度域を500℃から200℃とした。

【0010】次に、薄帯の冷却速度を限定した理由について述べる。冷却速度が $10^3$ K/秒以上の場合につい

ては、従来法にて磁気特性および機械的特性の良好な薄帯が得られる。本発明において $10^3$  K/秒以下の冷却速度で製造された薄帯は、Sn添加によって磁気特性および機械的性質が著しく改善できることを見出した。一方、 $10^2$  K/秒未満の冷却速度において非晶質薄帯を製造することが不可能であることは、経験的に明かである。したがって、冷却速度の下限を $10^2$  K/秒以上とした。

【0011】 鑄造中の薄帯の冷却速度は、例えば、特開昭56-64114号公報に開示されている接触式の温度計による方法で測温できる。この方法を用いることによって、 $500^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の間の平均冷却速度を求めることができる。

【0012】 Snの添加量、および基本組成の配合比を限定した理由について述べる。なお、以下特に断らない限り全て原子%を意味している。Sn：本発明の合金を構成する最も重要な元素であるSnは、表面に富化することによって薄帯表面の結晶化を抑制する効果を示すものであるが、添加量0.003%未満では十分な効果が得られない。また、1.0%を超えた量を添加しても、効果の向上は見られない。したがって、Snの添加量は0.003%以上、1.0%以下とした。

【0013】  $\text{Fe}_a\text{Bi}_b\text{B}_c\text{C}_d$ ：基本組成 $\text{Fe}_a\text{Bi}_b\text{B}_c\text{C}_d$ における、a, b, c, dを限定する理由を述べる。aは、実用的なレベルとして1.6 T（テスラ）以上の高い飽和磁束密度が得られることを条件に、70%以上、86%以下とした。aが前記の範囲の下限70%をはずれると、1.6 T以上の飽和磁束密度を達成することが困難となり、一方、上限86%を超えると非晶質の形成が困難になり磁気特性のバラツキが大きくなるからである。

【0014】 SiとB：これらの元素は非晶質形成能および熱的安定性を向上させるために加える。本発明においては、bは1%以上、19%以下、cは7%以上、20%以下である。bが1%未満、あるいはcが7%未満では非晶質相が安定に形成されず、一方、bが19%、cが20%を超えても原料コストが高くなるだけで、非晶質形成能、熱的安定性の向上が認められない。従って、bは1%以上、19%以下、cは7%以上、20%以下の範囲に限定した。

【0015】 C：炭素は非晶質薄帯の製造性向上に必要な元素である。本発明においてはCが含まれていなくても効果を得ることができるが、より効果を得るためにはCを含有することが望ましい。Cを含有させることにより、冷却基板材質として良く用いられるCuなどとの濡れ性が向上して性状の良い薄帯を形成することができる。Cは0.01%程度の少量でも加わることによって、冷却基板との濡れ性の改善効果を示す。しかし、4%を超えると熱的安定性が低下するとともに薄帯表面層が結晶化しやすくなる。従って、Cの範囲dは、0%以

上、4%以下に規定した。

【0016】 従来、板厚が $60\mu\text{m}$ 以上で磁気特性や機械的特性の良好な薄帯を得るには、多重ノズルを用いるしかなかった。これは板厚の増加による冷却速度の低下を抑制するための方法である。得ようとする板厚が大きくなるに従い、スリットの多重度も増し、3重、4重のノズルを使用しなければならなかった。しかし、本発明によって、単一ノズルによっても板厚 $60\mu\text{m}$ 以上で特性の良好な薄帯が得られるようになった。多重ノズルを使用するには高度な製造技術を要するばかりでなく、スリットの加工精度も重要である。したがって、スリットの多重度が小さい方が製造は容易になり、単一スリットで製造できることが望ましい。また、スリットの多重度を小さくする方向の効果ばかりでなく、多重スリットの場合において、個々の多重度の板厚限界を大きくする効果もある。

【0017】 冷却速度に影響を与えるものとして、ロールの材質がある。通常は冷却性能を高めるために、熱伝達率の高いCu製のロールを用いる。しかし、Cuよりも熱伝達率の小さい材質のロールを使用した場合、冷却速度は必然的に小さくなる。例えば、Fe製のロールは熱伝達率がCuの $1/5$ 以下である。この様に熱伝達率の低下による冷却速度の低下が生じた場合においても、特性の良好な薄帯を得ることができる。

【0018】 従来、 $10^3$  K/秒以上の冷却速度を得るためには、製造条件において、ロールの周速を早めている。この場合、パドル（湯溜まり）が不安定になり、薄帯の表面性状が悪くなったり、板厚の変動が生じたりする。また、薄帯の鑄造同時巻取りが困難になるなどの問題がある。したがって、工業的に見た場合、冷却速度は小さくなるが、周速は遅い方が良い。本発明はこの様な場合における、冷却速度の低下に対しても、効果を発揮する。

【0019】 また、冷却速度を高めるために、ロールを水冷構造にするなども行われているが、本発明を用いれば、ロールにこのような効果で、複雑な機構を持たせる必要がなくなり、設備コストを低く抑えることができる。

【0020】 次に、本発明の実施態様について述べる。まず、Fe, Si, B, C, Snが上述した所定の組成範囲（Cは0もしくは0.01原子%以上）となるように配合した原料あるいは母合金を溶解し、通常の単ロール急冷法など片面冷却法を用いて非晶質の急冷薄帯とする。冷却基板の材質は、Cu, Feおよびその他の合金製のいずれかでも良い。

【0021】 この時使用するノズルは単一のスリットノズル、あるいは多重スリットノズルを用いることができる。ここで単一ノズルとは、基板の移動方向に測った幅が、0.2mm以上、1.0mm以下の細長いスリット状開口部をひとつもつノズルで、薄帯の板厚が主に $40\mu\text{m}$ 以下のときに用いられる。また、多重スリットノズ

ルは、スリット状開口部を基板の移動方向に所定の間隔に配列したノズルで、主に $45\mu\text{m}$ 以上の厚肉材料の製造に用いられる。なお、鑄造する雰囲気は、大気中、不活性ガス中、真空中のいずれかでもよい。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに説明する。

#### 実施例1

合金組成が $(\text{Fe}_{80.5}\text{Si}_{6.5}\text{B}_{12}\text{C}_1)_{100-x}\text{Sn}_x$ で、 $x$ が $0\sim 1.0$ 原子%の範囲で変化させて配合した合金を、単ロール法を用いて幅 $25\text{mm}$ の急冷薄帯にそれぞれ作製した。使用したノズルは、2重スリットノズル（幅 $0.9\text{mm}$ 、長さ $25\text{mm}$ 、間隔 $1\text{mm}$ ）である。このノズルから $600\text{rpm}$ で回転する直径 $580\text{mm}$ のCu合金製冷却ロールの上に溶湯を噴出した。得られた薄帯の板厚は、およそ $75\mu\text{m}$ である。この薄帯の冷却速度は、 $8\times 10^2\text{K}/\text{秒}$ 以上である。冷却速度は、薄帯の自由表面の温度の $500^\circ\text{C}$ から $200^\circ\text{C}$ の範囲の平均冷却速度である。

【0023】この薄帯を $360^\circ\text{C}$ で1時間、窒素雰囲気中で磁場焼鈍し、磁気特性を測定した。1.3T、50Hzにおける鉄損値は、比較材が $6.0\text{W}/\text{kg}$ 以上であるのに対し、本発明材は $0.2\text{W}/\text{kg}$ 以下の良好な特性を示した。

【0024】また、これらの薄帯の非晶質性を調べるために、薄帯の自由面をX線回折法によって解析したところ、比較材は結晶化していることを示す大きなピークが見られるのに対し、Snを添加した本発明の材料は結晶化を示すピークが認められなかった。これらの結果から、通常では結晶化してしまい磁氣的性質が著しく劣化するような小さな冷却速度の場合でも、Snを添加することにより表面の結晶化を抑制し、磁氣的性質を向上させることがわかる。

#### 【0025】実施例2

合金組成が $(\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}\text{C}_2)_{100-x}\text{Sn}_x$ で、 $x$ が $0\sim 1.0$ 原子%の範囲で変化させて配合したそれぞれの合金を、単ロール法を用いて幅 $25\text{mm}$ の急冷薄帯に作製した。使用したノズルは、単スリットノズル（幅 $0.8\text{mm}$ 、長さ $25\text{mm}$ ）である。このノズルから $500\text{rpm}$ で回転する直径 $580\text{mm}$ のFe製冷却ロールの上に溶湯を噴出した。得られた薄帯の板厚は、およそ $45\mu\text{m}$ である。この薄帯の冷却速度は、 $7\times 10^2\text{K}/\text{秒}$ 以上である。冷却速度は、薄帯の自由表面の温度の $500^\circ\text{C}$ から $200^\circ\text{C}$ の範囲の平均冷却速度である。

【0026】各薄帯について $180^\circ$ 度密着曲げ試験を行った。評価は破壊時の薄帯の曲げ直径で行った。比較材は $30\text{mm}$ 以上の曲げ径で破壊したのに対し、本発明材は $6\text{mm}$ 以下の直径まで破壊しなかった。この結果から明らかなように、Snを添加することによって曲げ破壊特性が大幅に改善されることがわかる。

【0027】実施例1および実施例2より明らかなように、本発明は、鑄造中の薄帯の冷却温度が $10^2\text{K}/\text{秒}$ 以上、 $10^3\text{K}/\text{秒}$ 以下と小さな場合においても、薄帯表面の結晶化を抑制することにより磁気特性および靱性などの劣化を防ぐ効果を示すものである。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明によって、従来にない冷却速度の小さい領域においても、高度な製造技術や複雑な装置を用いることなく、磁気特性および機械的性質の良好な薄帯を、容易に製造することができる。また、本発明で得られたFe基非晶質合金薄帯は、板厚が厚く、広幅の材料であっても、良好な特性を示すことから、電力トランスの鉄心材をはじめとする種々の用途に使用でき、応用範囲を拡大することが可能となる。